

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241507

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/16  
C08C 1/14  
C08K 3/04  
C08K 3/34  
C08K 3/36  
C08K 5/00  
C08K 5/09  
C08K 5/541  
C08L 9/00

(21)Application number : 2001-203925

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 04.07.2001

(72)Inventor : KONNO TOMOHISA  
UDAGAWA YOSHIYUKI  
TADAKI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000377871 Priority date : 12.12.2000 Priority country : JP

(54) DIENE-BASED RUBBER/INORGANIC COMPOUND COMPOSITE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a diene-based rubber/inorganic compound composite with a silicate compound including silica, etc., dispersed homogeneously to take sufficient reinforcing effect, to provide the composite produced by the above method, and to provide a rubber composition containing the above composite.

SOLUTION: This diene-based rubber/inorganic compound composite is obtained by the following procedure: (1) a latex containing a diene-based rubber such as a styrene-butadiene copolymer rubber or butadiene-styrene-isoprene copolymer rubber and (2) an aqueous silicate solution containing an alkali silicate such as sodium silicate or potassium silicate are mixed together, and the resultant mixture is contacted with (i) a cationic substance having affinity with the diene-based rubber such as a cationic polymeric coagulant like a poly(meth)acrylic ester or a cationic surfactant like an alkylamine acetate and (ii) an aqueous electrolyte solution containing a salt of an acid such as hydrochloric acid or nitric acid and a polyvalent metal such as calcium or magnesium to effect coagulation, and then the resultant coagulated product is dried.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*This Page Blank (uspto)*

①

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-241507  
(P2002-241507A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テームコード* (参考)    |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| C 0 8 J 3/16              | C E Q | C 0 8 J 3/16 | C E Q 4 F 0 7 0 |
| C 0 8 C 1/14              |       | C 0 8 C 1/14 | 4 J 0 0 2       |
| C 0 8 K 3/04              |       | C 0 8 K 3/04 |                 |
| 3/34                      |       | 3/34         |                 |
| 3/36                      |       | 3/36         |                 |

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

|              |                             |          |  |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2001-203925(P2001-203925) | (71) 出願人 | 000004178<br>ジェイエスアール株式会社<br>東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日     | 平成13年7月4日 (2001. 7. 4)      | (72) 発明者 | 金野 智久<br>東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-377871(P2000-377871) | (72) 発明者 | 宇田川 良行<br>東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内      |
| (32) 優先日     | 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)  | (74) 代理人 | 100094190<br>弁理士 小島 清路                         |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                    |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法並びにそれを含有するゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 シリカ等を含むケイ酸化合物が均一に分散され、十分な補強効果が奏されるジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法及びこの方法により製造される複合体並びにこの複合体を含有するゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (1) スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン-スチレン-イソプレン共重合ゴム等のジエン系ゴムを含むラテックスと、(2) ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸のアルカリ塩などが溶解したケイ酸塩水溶液と、を混合した後、混合液と、①ポリ(メタ)アクリル酸エステル系等のカチオン系高分子凝集剤、及びアルキルアミンアセテート類等のカチオン系界面活性剤などのジエン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質と、②塩酸、硝酸等の酸と、カルシウム、マグネシウム等の多価金属との塩とを含む電解質水溶液と、を接触させ、共凝固させた後、乾燥し、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1) ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液とを混合し、混合液とする工程、(2) 上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液とを接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(3) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 2】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1) ①ジェン系ゴムラテックス、②ケイ酸塩水溶液、及び③ジェン系ゴムと親和性を有するカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液、を混合し、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(2) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 3】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1) ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液とを混合し、混合液とする工程、(2) 上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質を含み、多価金属塩を含まない電解質水溶液と、を接触させる工程、

(3) 上記(2)の工程の後、更に多価金属塩を含む電解質水溶液と接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(4) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 4】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1-1) ケイ酸塩水溶液からケイ酸化合物を生成させて水系分散液とする工程、(1-2) ジェン系ゴムラテックスと上記水系分散液とを混合し、混合液とする工程、(2) 上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液とを接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(3) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 5】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1) ①ケイ酸塩水溶液からケイ酸化合物を生成させた水系分散液、②ジェン系ゴムラテックス、及び③ジェン系ゴムと親和性を有するカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液、を混合し、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(2) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 6】 ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1-1) ケイ酸塩水溶液からケイ酸化合物を生成させて水系分散液とする工程、(1-2) ジェン系ゴムラテックスと上記水系分散液とを混合し、混合液とする工程、(2) 上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質を含み、多価金属塩を含まない電解質水溶液と、を接触させる工程、(3) 上記(2)の工程の後、更に多価金属塩を含む電解質水溶液と接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(4) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 7】 上記ケイ酸塩水溶液が脱カチオンされたものである請求項 1 乃至 6 のうちのいずれか 1 項に記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 8】 上記カチオン系物質が、カチオン系高分子及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種のカチオン系物質である請求項 1 乃至 7 のうちのいずれか 1 項に記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 9】 上記共凝固工程が pH 2～14 の範囲で行われる請求項 1 乃至 8 のうちのいずれか 1 項に記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 10】 上記ジェン系ゴムが、ヘテロ原子を有する極性基を含有する請求項 1 乃至 9 のうちのいずれか 1 項に記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 11】 上記ジェン系ゴムラテックスにゴム用伸展油が配合されている請求項 1 乃至 10 のうちのいずれか 1 項に記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 11 のうちのいずれか 1 項に記載の方法により製造されることを特徴とするジェン系ゴム・無機化合物複合体。

【請求項 13】 請求項 12 記載のジェン系ゴム・無機化合物複合体を含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項 14】 加硫剤を含む請求項 13 記載のゴム組成物。

【請求項 15】 カーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を含む請求項 13 又は 14 に記載のゴム組成物。

【請求項 16】 シランカップリング剤を含む請求項 13 乃至 15 のうちのいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 17】 脂肪酸類を含む請求項 13 乃至 16 のうちのいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジェン系ゴムにケイ酸化合物（この「ケイ酸化合物」なる用語はシリカ等

を含むものとする。以下、「シリカ等を含むケイ酸化合物」ということもある。)の粒子が均一に分散され、十分な補強効果が奏されるジェン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法、並びにこの複合体を必須成分として含有するゴム組成物に関する。更に詳しくは、ジェン系ゴムラテックス中でシリカ粒子等を生成させ、これをジェン系ゴムに均一に分散させるための改良されたジェン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法、並びにこの複合体を含有するゴム組成物に関する。本発明のゴム組成物は、耐摩耗性等の物性に優れた加硫ゴムとすることができ、特にタイヤトレッド等のタイヤ用ゴムの他、ベルト、ゴムロール、ホースなどの各種ゴム製品の原料ゴムとして有用である。

【0002】

【従来の技術】近年の自動車に対する低燃費化の要求にともない、転がり抵抗が小さく、破壊特性及び耐摩耗性に優れ、更に、操縦安定性の代表的な指標であるウェットスキッド抵抗が大きいタイヤ用ゴム組成物を調製することができる共役ジェン系ゴム等の原料ゴムが必要とされている。

【0003】タイヤの転がり抵抗を低減するためには加硫ゴムのヒステリシスロス小さくすればよい。このヒステリシスロスは各種の物性を指標として評価することができる。例えば、50～80℃における反発弾性が大きい、50～80℃における $\tan \delta$ が小さい、或いはグッドリッチ発熱が小さい原料ゴムが好ましい。ヒステリシスロスの小さい原料ゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム及びブタジェンゴム等が挙げられるが、これらはウェットスキッド抵抗が小さいという問題を有する。

【0004】また、近年、タイヤ用ゴム組成物において、補強剤としてシリカ等の無機充填剤を使用する、或いは無機充填剤とカーボンブラックとを併用する方法が提案されている。無機充填剤を使用し、或いは無機充填剤とカーボンブラックとを併用したタイヤトレッドでは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性及び引張強度等に劣るという問題がある。そして、その一因が、共役ジェン系ゴムに対する無機充填剤の親和性がカーボンブラックよりも小さく、十分な補強効果が得られない点にあると考えられている。

【0005】特に、無機充填剤がシリカである場合は、共役ジェン系ゴムとの親和性を高めるため、シリカと親和性のある官能基を導入した共役ジェン系ゴムを用いることが従来より検討されている。例えば、ヒドロキシル基を導入した共役ジェン系ゴム(WO96/23027号公報)、アルコキシシリル基を導入した共役ジェン系ゴム(特開平9-208623号公報)、及びアルコキシシリル基とアミノ基又はヒドロキシル基を導入した共役ジェン系ゴム(特開平9-208633)が提案され

ている。しかし、これらの官能基を導入した共役ジェン系ゴムの多くはシリカとの相互作用が強く、シリカと混合する際に分散不良が生じたり、加工時の発熱が大きくなり、加工性に劣る等の問題を有している。

【0006】一方、特開昭59-49247号公報等には、補強剤であるカーボンブラックの混練工程の簡素化、或いはゴムへの分散性の改良のため、ラテックス等のゴムが分散した水系分散液にカーボンブラックを配合し、分散させた後、凝固させ、カーボンブラックマスターバッチとする方法が提案されている。そして、この方法によりシリカのマスターバッチを調製することも試みられているが、実際には親水性の大きいシリカは凝集し難く、ゴム成分のみが先に凝集して析出し、均一なマスターバッチとすることは容易ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、ラテックス等のゴムが分散した水系分散液と、ケイ酸塩水溶液又はケイ酸化合物を含む水系分散液とを使用し、更に、多価金属塩と特定のカチオン系物質とを用いることにより、ゴム成分とシリカ等のケイ酸化合物との共凝固が促進され、ジェン系ゴムにシリカ等が均一に分散したジェン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法、並びにこの複合体を含有し、十分に補強されたゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】ジェン系ゴムラテックスと、ケイ酸塩水溶液又は水系分散液とを混合した後、共凝固を行う際に、特定の電解質水溶液を用いることにより、凝固したゴムにシリカ等の無機充填剤が均一に分散したジェン系ゴム・無機化合物複合体とすることができる。この複合体を含有するゴム組成物は加工性に優れ、その加硫物は転がり抵抗が小さく、優れた耐摩耗性及び引張強度等を有する。本発明はこのような知見に基づきなされたものである。

【0009】本発明のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法は、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法であって、

(1) ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液とを混合し、混合液とする工程、(2) 上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液とを接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(3) 上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とする。

【0010】また、他の本発明のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法は、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを含むジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造であって、(1-1) ケイ酸塩水溶液からケイ酸化合物を生成させて水系分散液とする工程、(1-2) ジェン系ゴムラテックスと上記水系分散液とを混合し、混合液とする

工程、(2)上記混合液と、ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液と、を接触させ、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させ、凝固物とする工程、(3)上記凝固物を乾燥する工程、を備えることを特徴とする。

【0011】更に、他の本発明のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法は、ジェン系ゴムとケイ酸化合物との共凝固に供される各々の成分を一括して同時に混合することを特徴とする。

【0012】また、その他の本発明のジェン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法は、ラテックスとケイ酸塩水溶液又は水系分散液との混合液と、特定のカチオン系物質を含む水溶液とを接触させ、その後、更に多価金属塩を含む水溶液と接触させて、ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させることを特徴とする。

【0013】このように、本発明において、ゴムとシリカ等を含むケイ酸化合物とを共凝固させるためには、ラテックスとケイ酸塩水溶液又は水系分散液との混合液に、特定のカチオン系物質と多価金属塩とを同時に接触させるか、特定のカチオン系物質を接触させた後、多価金属塩を接触させる必要がある。

【0014】多価金属塩は、通常、乳重合ラテックスの凝固剤として用いられているものであるが、多価金属塩のみを用いた場合、或いは特定のカチオン系物質が共存しない状態で多価金属塩を用いた場合は、ジェン系ゴムとケイ酸塩から生成したケイ酸化合物とが一体とならず、それぞれ別個の凝固物となり、ジェン系ゴムにケイ酸化合物が均一に分散されたジェン系ゴム・無機化合物複合体とすることができない。本発明のように、多価金属塩に、ジェン系ゴムとの親和性を有する特定のカチオン系物質を併存させることにより、ジェン系ゴムにケイ酸化合物が均一に分散し、且つ十分な補強効果が奏される複合体とすることができる。

【0015】上記「ジェン系ゴム」は、単量体単位として共役ジェン系単量体単位を有するものであり、特に限定はされないが、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合ゴム、ブタジエン-スチレン-イソブレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロブレンゴム等が挙げられる。これらのうちでは、共役ジェン系単量体と芳香族ビニル単量体、及び必要に応じてエチレン性不飽和ニトリル単量体を重合させたものが好ましく、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン-スチレン-イソブレン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴムが好ましい。

【0016】上記「ジェン系ゴムラテックス」は、ジェン系ゴムの粒子が水系媒体に分散したものであり、天然ゴムラテックス、ジェン系合成ゴムを再乳化させたエマ

ルジョン、水系媒体中で重合することにより生成するジェン系合成ゴムエマルジョン及びジェン系合成ゴム分散液等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で、或いはジェン系ゴムの種類若しくは水系分散液の種類を問わず、2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0017】共役ジェン系単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソブレン等が挙げられる。これらのうちでも、1, 3-ブタジエン、イソブレン等が好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジェン系単量体はそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0018】芳香族ビニル単量体としては、極性基を有さない芳香族ビニル化合物を用いることができ、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。これらのうちでは、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル単量体はそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0019】オレフィン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、これらのニトリル基を有する単量体はそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0020】上記「ケイ酸塩水溶液」に溶解しているケイ酸塩は、一般に水ガラスと称されるケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸のアルカリ塩であり、そのケイ素とアルカリ元素の組成比は特に限定されない。また、ケイ酸塩水溶液の濃度も特に限定されないが、ケイ酸塩が反応して生成するシリカ等の上記「ケイ酸化合物」の粒子径及び粒子の凝集形態は、ケイ酸塩水溶液の濃度の影響を受けるため、この濃度は生成するケイ酸化合物の粒子径及び粒子の凝集形態を勘案して設定することが好ましい。

【0021】本発明の製造方法では、ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液とを混合することによりケイ酸化合物が生成する。また、他の本発明の製造方法では、ラテックスとケイ酸塩水溶液とを混合する前に、ケイ酸塩水溶液のpHの調整等によりケイ酸化合物を生成させ、上記「水系分散液」とした後、ジェン系ゴムラテックスと混合する。

【0022】ケイ酸塩水溶液は、イオン交換樹脂と接触させる等の方法により、脱カチオンした後に使用することもできる。これにより、粒子径の大きいシリカ等を生成させることができる。更に、この脱カチオンしたケイ

酸塩水溶液に酸或いはアルカリ水溶液を添加することにより、pHを調整することもできる。これら脱カチオン及びpH調整の操作は、生成するケイ酸化合物の粒子の凝集度及び粒子径に応じて行うことができる。

【0023】ジェン系ゴムラテックスと混合するケイ酸塩水溶液又は水系分散液の使用量は、生成するシリカ等を含むケイ酸化合物換算で、ジェン系ゴムを100質量部（以下、「部」と略記する。）とした場合に、10～150部、好ましくは20～100部である。この使用量が150部を越えると、シリカ等を含むケイ酸化合物がジェン系ゴムに均一に分散し難くなり、ジェン系ゴム・無機化合物複合体が硬くなって好ましくない。一方、10部未満であると、補強剤としての効果が不十分となる傾向にある。

【0024】上記「電解質水溶液」は、ジェン系ゴムと親和性のある少なくとも1種のカチオン系物質と、少なくとも1種の多価金属塩とを含んでおり、ジェン系ゴムとケイ酸塩水溶液又は水系分散液から生成するケイ酸化合物とが凝集しつつ、共凝固される。また、電解質水溶液として、特定のカチオン系物質を含む電解質水溶液と、多価金属塩を含む電解質水溶液とがこの順に使用され、特定のカチオン系物質によりジェン系ゴムとケイ酸化合物とが凝集した後、或いは凝集しつつ、共凝固される。

【0025】上記「ジェン系ゴムと親和性のあるカチオン系物質」は、ジェン系ゴムとアニオン系物質であるケイ酸化合物とを凝集させることができればよく、ゴムと親和性のある長鎖の炭化水素基とカチオン基とを有する物質などを用いることができる。具体的には、カチオン系高分子及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種のカチオン系物質を使用することができる。

【0026】上記「カチオン系高分子」としては、例えば、アミノ基或いは4級アンモニウム塩を有する（メタ）アクリル酸エステルを共重合したポリ（メタ）アクリル酸エステル系、（メタ）アクリル酸エステル（メタ）アクリルアミド共重合体系、ポリアミジン系等が挙げられ、高分子凝集剤として使用されているものもあり、それぞれ種々のカチオン性（イオン性）を有するものがある。これらはそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0027】上記「カチオン系界面活性剤」としては、ココナットアミンアセテート、ステアリンアミンアセテート等のアルキルアミンアセテート類、ココナッツアミン塩酸塩、ステアリンアミン塩酸塩等のアルキルアミン塩酸塩類、ラウリルジメチルアミンオキサイド等のアルキルアミンオキサイド類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のアルキルアンモニウムハライド類、アルキルベンジルジメチ

ルアンモニウムクロライド等のアルキルアリアルアンモニウムハライド類、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0028】上記「多価金属塩」としては、塩酸、硝酸、硫酸から選ばれる酸と、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属との塩などを使用することができる。例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】カチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液を用いて、ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させる方法は特に限定されないが、乳化重合ゴムラテックスから固形ゴムを取り出す一般的な凝固方法と同様にして凝固させることができる。例えば、（1）ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液又は水系分散液との混合液に電解質水溶液を接触させる方法、（2）ジェン系ゴムラテックスとケイ酸塩水溶液又は水系分散液との混合液に電解質水溶液を接触させた後、この混合液を水又は電解質水溶液に投入する方法、等が挙げられる。この共凝固の際の温度、pH等は特に限定されないが、製造されるジェン系ゴム・無機化合物複合体に残留する無機塩を低減するためには、温度を10℃以上とし、pH値を2～14、好ましくは3～12の範囲内に制御することが好ましい。

【0030】ジェン系ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させた後、凝固物を乾燥する方法は特に限定されない。例えば、凝固物を水洗する等により、乳化剤、電解質などを除去し、次いで、熱風乾燥等により水分を除去する方法が挙げられる。これによって、ジェン系ゴムにケイ酸化合物が均一に分散した複合体を製造することができる。

【0031】生成するシリカ等を含むケイ酸化合物の粒子径は200nm以下、特に150nm以下であることが好ましい。粒子径が200nmを越えると、ケイ酸化合物による補強効果が十分に得られず好ましくない。尚、ケイ酸化合物の粒子は多孔質体であってもよい。また、共凝固後のジェン系ゴムに粒子径が200nm以下のケイ酸化合物の粒子が単独で分散していてもよいし、粒子が凝集し高次構造を形成した形態で分散していてもよい。

【0032】更に、ジェン系ゴムとして、ヘテロ原子を有する極性基を含有するジェン系ゴムを使用することができる。この場合、無機化合物の分散性及び補強効果の点から好ましい。

【0033】ヘテロ原子としては、周期表の第2乃至第

4周期で、且つ第5B又は第6B族に属する原子、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。これらのうちでは、窒素原子、酸素原子等が好ましい。このヘテロ原子を有する極性基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、含酸素複素環基、含窒素複素環基、含硫黄複素環基等が挙げられる。

【0034】これらの極性基のうちでは、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシシル基、スルフィド基、スルホニル基、アミノ基、含窒素複素環基等が好ましい。また、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基、カルボキシシル基、アミノ基、含窒素複素環基等がより好ましく、ヒドロキシル基又はアミノ基が特に好ましい。

【0035】ヘテロ原子を有する極性基を含有するジェン系ゴムは、極性基を有するビニル系単量体を用いて製造することができる。この単量体としては、分子内に少なくとも1個の極性基を有する単量体を特に限定されず使用することができる。具体的には、カルボキシシル基、アルコキシシリル基、アミノ基、ヒドロキシル基、ニトリル基等の極性基を有するビニル系単量体が挙げられる。これらのうちでは、カルボキシシル基、アルコキシシリル基、アミノ基等を有するビニル系単量体が好ましい。これらの極性基を有するビニル系単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0036】ヒドロキシル基を有するビニル系単量体としては、分子内に少なくとも1個の第1級、第2級又は第3級ヒドロキシル基を有する単量体を使用することができる。この単量体としては、例えば、それぞれヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体、ビニルエーテル系単量体、ビニルケトン系単量体等が挙げられる。これらのうちでは、ヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体が好ましい。ヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和酸、及びこれらの不飽和酸のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられる。これらのうちでは、アクリル酸、メタクリル酸等のエステル化合物が好ましい。

【0037】ヒドロキシル基を有するビニル系単量体の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブ

(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等、

【0038】(2) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23)のモノ(メタ)アクリレート類、(3) ヒドロキシル基を有する不飽和アミド類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等、(4) ヒドロキシル基を有するビニル芳香族化合物；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等、(5) (メタ)アリルアルコール等、が挙げられる。

【0039】これらのうちでは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基を有するビニル芳香族化合物が好ましい。これらのヒドロキシル基を有する単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0040】ニトリル基を有する単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらのニトリル基を有する単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】アミノ基を有するビニル系単量体としては、分子内に第1級、第2級又は第3級アミノ基を有する単量体を使用することができる。これらのうちでは、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、3級アミノ基を有するビニル芳香族化合物等の第3級アミノ基を有する単量体が好ましい。これらのアミノ基を有するビニル系単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0042】第1級アミノ基を有するビニル系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタアクリルアミド、p-アミノスチレン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0043】第2級アミノ基を有するビニル系単量体の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) アニリノスチレン類；アニリノスチレン、 $\beta$ -フェニル-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -シアノ-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -クロロ-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -カルボキシ-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 $\beta$ -(2-ヒ



ドロキシエトキシ)カルボニル-p-アニリノスチレン、β-ホルミル-p-アニリノスチレン、β-ホルミル-β-メチル-p-アニリノスチレン、α-カルボキシ-β-カルボキシ-β-フェニル-p-アニリノスチレン等、

【0044】(2) アニリノフェニルブタジエン類及びその誘導体；1-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン等、(3) N-モノ置換(メタ)アクリルアミド類；N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタアクリルアミド等、

【0045】第3級アミノ基を有するビニル系単量体としては、例えば、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド、N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物及びビリジン基を有するビニル化合物等を使用することができる。

【0046】(1) N, N-ジ置換アミノアクリレート類；N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸又はメタアクリル酸のエステル等、

【0047】これらのうちでは、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0048】(2) N, N-ジ置換アミノアルキルア

リルアミド類；N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタアクリルアミド化合物等、

【0049】これらのうちでは、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

【0050】(3) N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物類；N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジエチルアミノエチルスチレン、N, N-ジプロピルアミノエチルスチレン、N, N-ジオクチルアミノエチルスチレン等、

【0051】アミノ基を有するビニル系単量体としては、含窒素複素環基を有する単量体を用いることもできる。この単量体を形成する含窒素複素環としては、例えば、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリン、トリアゾール、トリアジン、ビリジン、ビリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。含窒素複素環は、2種以上のヘテロ原子を有していてもよい。また、ビリジル基を有するビニル化合物としては、2-ビニルビリジン、3-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、5-メチル-2-ビニルビリジン、5-エチル-2-ビニルビリジン等が挙げられる。これらのうちでは、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン等が好ましい。

【0052】エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのエポキシ基を有する単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0053】カルボキシル基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン

酸、テトラコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類を使用することができる。また、フタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する不飽和化合物とのモノエステルなどの遊離カルボキシル基を有するエステル類及びその塩等を用いることもできる。これらのうちでは、不飽和カルボン酸類が好ましい。これらのカルボキシル基を有する単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0054】アルコキシシリル基を有する単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベジロキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベジロキシシラン等が挙げられる。

【0055】この単量体としては、更に、特開平7-188356号公報に開示されているトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等のアルコキシシリル基を有するビニル系単量体を使用することもできる。これらのアルコキシシリル基を有する単量体は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0056】ジエン系ゴムを構成する各々の単量体単位の含有量は、要求される特性に応じて適宜選択され、共役ジエン単量体単位の含有量が通常40~100質量%、好ましくは50~90質量%、より好ましくは60~85質量%の範囲である。また、芳香族ビニル単量体単位の含有量が通常0~60質量%、好ましくは10~50質量%、より好ましくは15~40質量%の範囲で

ある。

【0057】ヘテロ原子を有する極性基が導入されたジエン系ゴムにおいて、極性基を有する単量体からなる単量体単位は極性の大きさに応じて適宜の含有量とすることができるが、通常、0.01~20質量%であることが好ましい。この単量体単位の含有量が0.01質量%未満であると、大きな極性を有する単量体であっても、無機化合物との相互作用が小さく、十分な効果が得られ難い。一方、20質量%を越えて含有される場合は、無機化合物と凝集し易く加工が容易ではない。各々の単量体単位の含有量が上記の範囲にあるジエン系ゴムラテックスを用いた場合は、耐摩耗性、更には発熱性とウェットスキッド抵抗とを高度にバランスさせたゴム組成物が得られる。

【0058】ジエン系ゴムの重合方法は特に限定されず、ラジカル重合、アニオン重合法等が挙げられる。ラジカル重合法としては、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法などがあるが、本発明においてはジエン系ゴムラテックスを用いるため、重合終了時に安定な乳化分散液が得られる乳化重合法が特に好ましい。この乳化重合は通常の重合方法であればよく、所定の単量体を乳化剤の存在下に水系媒体中で乳化させ、ラジカル重合開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤にて重合を停止する方法等が挙げられる。

【0059】乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらの乳化剤は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩などが用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。

【0060】ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド及びジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせにより代表されるレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0061】ジエン系ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、

チオグリコール類、ジテルペン、タービノーレン及びヤーテルビネン類等を使用することができる。

【0062】ジエン系ゴムの重合において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的或いは間欠的に追加し、添加してもよい。この重合は酸素を除去した反応器を用いて0～100℃で行うことができ、0～80℃の重合温度で行うことが好ましい。反応途中で温度或いは攪拌等の操作条件などを適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

【0063】また、重合転化率が大きくなるとゲル化する傾向が認められるため、重合転化率は80%以下に抑えることが好ましく、特に、重合転化率30～70%の範囲で重合を停止することが好ましい。重合の停止は所定の重合転化率に達した時点で、重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジェチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノン等のキノン化合物等が用いられる。重合停止後、反応系から必要に応じて水蒸気蒸留等の方法により未反応単量体を除去し、本発明で使用するジエン系ゴムラテックスとすることができる。

【0064】このジエン系ゴムラテックスは、ゴム用伸展油を分散させて用いることができる。このゴム用伸展油としては特に限定されないが、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系のプロセスオイルを使用することができる。ジエン系ゴムラテックスに分散させるゴム用伸展油の量比は、ジエン系ゴムラテックスに含まれるジエン系ゴムを100部とした場合に、5～100部、特に10～60部とすることが好ましい。

【0065】ジエン系ゴムラテックスに含有されるジエン系ゴムのムーニー粘度 $[ML_1 + 4 (100^\circ C)]$ は、10～200、特に30～150であることが好ましい。このムーニー粘度が10未満であると、加硫ゴムの耐摩耗性等の物性が低下する傾向にある。一方、200を越えると、ゴム組成物の加工性が低下し、容易に混練することができない場合がある。

【0066】本発明のジエン系ゴム・無機化合物複合体は、前記の方法のうちのいずれかにより製造されることを特徴とする。この複合体は、ラテックス等のゴムが分散した水系分散液と、ケイ酸塩水溶液又はケイ酸化合物を含む水系分散液とを用いて製造され、前記のいずれの方法であっても、ジエン系ゴムにシリカ等が均一に分散された複合体とすることができる。

【0067】本発明のゴム組成物は、上記のジエン系ゴム・無機化合物複合体を含有することを特徴とする。

【0068】本発明のゴム組成物を実用に供する場合、通常、各種の配合剤が用いられるが、ゴム成分として、複合体の製造において用いられたジエン系ゴムラテックスに含有されるゴム以外のゴムを配合することもでき

る。このゴムは特に限定されないが、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム、ブタジエン-スチレン-イソブレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロブレンゴム等を使用することができ、極性基を有する単量体が共重合されたゴムを用いることもできる。

【0069】ゴム組成物は、加硫剤を含むものとして行うことができる。この加硫剤としては、硫黄が代表的なものであるが、その他に硫黄含有化合物、過酸化物等を用いることもできる。この加硫剤は、ゴム成分を100部とした場合に、通常、0.5～10部、特に1～6部配合することが好ましい。

【0070】また、ゴム組成物は、カーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を含むものとして行うことができる。このカーボンブラックとしては、製造方法により、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラック等があるが、いずれも使用することができる。また、カーボンブラックの窒素吸着比表面積(BET値)は70m<sup>2</sup>/g以上であり、且つジブチルフタレート吸油量(DBP値)が90ミリリットル/100g以上のものが好ましい。

【0071】BET値が70m<sup>2</sup>/g未満では、十分な耐摩耗性が得られ難く、BET値が過大であると、タイヤ用ゴムとして用いた場合に十分に低燃費化することができない。耐摩耗性と低燃費化とを考慮するとBET値の好ましい範囲は90～180m<sup>2</sup>/gである。このBET値はASTM D3037-88に準じて測定した値である。一方、DBP値が90ミリリットル/100g未満では、十分な耐摩耗性が得られ難く、DBP値が過大であると、ゴム組成物の破断時伸びが低下する傾向にある。耐摩耗性と低燃費化とを考慮するとDBP値の好ましい範囲は100～180ミリリットル/100gである。このDBP値はJIS K6221-1982(A法)に準じて測定した値である。

【0072】シリカは特に限定されず従来よりゴム補強剤として慣用されているもの、例えば、乾式法シリカ、湿式法シリカ(含水ケイ酸)等から適宜選択して用いることができるが、湿式法シリカが好適である。このシリカは、耐摩耗性と低燃費化とを考慮するとBET値が100～300m<sup>2</sup>/gの範囲にあるものが好ましい。尚、このBET値は、シリカを300℃で1時間乾燥した後、ASTM D4820-93に準じて測定した値である。

【0073】本発明においては、カーボンブラックのみを使用してもよいし、シリカのみを用いてもよく、或いはカーボンブラックとシリカとを併用してもよい。また、これらの配合量は、耐摩耗性、耐ウェットスキッド

性及び低燃費化等のバランスの面からゴム成分100部当たり、5～85部の範囲が好ましい。補強用充填剤としては、その他に水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等を使用することもできる。

【0074】本発明のゴム組成物に、更にシランカップリング剤を含有させると、耐摩耗性或いは $\tan \delta$ がより向上する。このシランカップリング剤は特に限定されないが、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド等が挙げられる。シランカップリング剤の配合量は、ゴム組成物に含有されるケイ酸化合物と追加配合されるシリカとの合計量を100部とした場合に、1～20部、特に2～15部とすることが好ましい。

【0075】また、ゴム組成物には、脂肪酸類を含有させることもできる。この脂肪酸類としては、脂肪酸及びそのエステル等が挙げられる。脂肪酸としては高級脂肪酸が好ましく、通常、炭素数が10以上（好ましくは12以上、通常、20以下）のモノカルボン酸が用いられ、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、耐候性の点で飽和脂肪酸がより好ましい。この脂肪酸の例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。脂肪酸のエステル化合物としては、上記の高級脂肪酸のアルコール化合物からなるエステルが好ましい。このアルコール化合物の炭素数は特に限定されないが、通常、1～10程度のものが使用される。また、低級脂肪酸（炭素数が1～10程度）と高級アルコール（炭素数が10程度以上、20程度以下）とのエステルとすることもできる。

【0076】ゴム組成物には、上記の配合剤の他、加硫促進剤等を配合することができる。加硫促進剤としては、アルデヒドアンモニア系、グアニジン系、チオウレア系、チアゾール系及びジチオカルバミン酸系などを使用することができ、これらはゴム成分を100部とした

場合に、0.5～15部、特に1～10部配合することが好ましい。また、補強剤として配合される無機充填剤の他、各種の無機充填剤を適量配合することもできる。更に、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系等のゴム用伸張油をさらに配合することもできる。この他に、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤及び加工助剤などを適量配合することができる。

【0077】本発明の方法によって製造されるジエン系ゴム・無機化合物複合体を含有するゴム組成物を用いたゴム製品は、以下のようにして製造することができる。先ず、複合体、必要に応じて他のゴム成分、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、ゴム用伸張油、その他の配合剤などをバンバリーミキサ等の混練機を使用して70～180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これにさらに硫黄等の加硫剤及び加硫促進剤などを、バンバリーミキサ或いはミキシングロール等を用いて配合し、所定の形状に成形する。次いで、140～180℃の温度で加硫し、所要の加硫ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

【0078】本発明の方法によって製造されるジエン系ゴム・無機化合物複合体を含有するゴム組成物は良好な加工性を有している。また、このゴム組成物からなる加硫ゴムは、優れた耐ウェットスキッド性、引張強度、反発弾性及び耐摩耗性等を有している。このゴム組成物は、その優れた特性により各種用途におけるゴム製品として使用することができる。例えば、一般車及び大型車タイヤのトレッド、サイドウォール用の他、ゴムロール、ベルト、ホース、ゴム引き布等の工業用品、履き物、医療用品などとして用いることができ、自動車用タイヤ、特に、タイヤトレッド用として好適である。

【0079】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。〔1〕各単量体の結合量及び物性の評価方法

参考製造例のジエン系ゴム及び実施例、比較例のゴム組成物の物性等は、それぞれ下記の方法により測定した。

（1）結合スチレン量（質量%）；赤外吸収スペクトル法により検量線を作成して求めた。

（2）ニトリル基を有する単量体及びアミノ基を有する単量体の結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、元素分析を行い、窒素含有量から算出した。

（3）ヒドロキシル基を有する単量体の結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、270 MHz、 $^1\text{H}$ -NMRで測定した。

（4）カルボキシル基を有する単量体の結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、ゴムを

クロロホルムに溶解し、中和滴定により求めた。

(5) ブチルアクリレート結合量(質量%) ; ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、270MHz、<sup>13</sup>C-NMRで測定した。

(6) アルコキシシリル基を有する単量体の結合量(質量%) ; ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、270MHz、<sup>1</sup>H-NMRで測定した。

【0080】(7) ムーニー粘度[(ML<sub>1</sub>+4)(100℃)] ; JIS K 6300-1994に準拠し、測定温度100℃、予熱1分、測定4分の条件で測定した。

(8) 配合物ムーニー粘度 ; 表5に記載の配合剤を混練により配合した配合物のムーニー粘度を上記(7)の方法で測定した。数値の逆数を比較実験例を100として指数表示した。指数が大きいほど粘度が低く、加工性が良好である。

【0081】(9) 引張強度 ; JIS K 6301-1995に準拠し、3号型試験片を用い、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張強度(MPa)を測定した。比較実験例を100として指数表示した。指数が大きいほど引張強度が大きい。

(10) 反発弾性 ; ダンロップトリブソメータを用いて50℃で測定した。比較実験例を100として指数表示した。指数が大きいほど反発弾性が大きい。

(11) tanδ ; 米国レオメトリックス社製の動的アナライザー(RDA)を使用し、動歪み3%、周波数10Hz、測定温度50℃の条件で測定した。この数値の逆数を比較実験例を100として指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗が小さく良好である。

\*

表1

| ジェン系ゴム  |                   | A    | B  | C    | D    | E    |
|---------|-------------------|------|----|------|------|------|
| 仕込み量(部) | ブタジエン             | 72   | 76 | 71.5 | 71   | 71   |
|         | スチレン              | 28   | 16 | 28   | 28   | 28   |
|         | アクリロトリル           |      | 8  |      |      |      |
|         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート |      |    | 0.5  |      |      |
|         | エチルメタクリレート        |      |    |      | 1    |      |
|         | イソ酸               |      |    |      |      | 1    |
| 結合量(%)  | スチレン              | 23.5 | 13 | 23.5 | 23.5 | 23.5 |
|         | アクリロトリル           |      | 10 |      |      |      |
|         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート |      |    | 0.3  |      |      |
|         | エチルメタクリレート        |      |    |      | 0.7  |      |
|         | イソ酸               |      |    |      |      | 0.6  |
| ムーニー粘度  |                   | 50   | 48 | 47   | 51   | 48   |

#### 【0086】参考製造例6

窒素置換した重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン58部、スチレン42部、及びt-ブチルメルカプタン0.2部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキサイド0.03

\* (12) 耐摩耗性 ; ランボーン型摩耗試験機を使用し、スリップ率が60%での摩耗量を算出した。測定温度は50℃である。摩耗量の逆数を比較実験例を100として指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性は良好である【0082】[2] ジェン系ゴムの製造

#### 参考製造例1

窒素置換した重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン72部、スチレン28部、及びt-ブチルメルカプタン0.3部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始し、重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%のジェン系ゴムラテックス(a)を得た。

【0083】その後、ジェン系ゴムラテックス(a)を硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、表1に記載のジェン系ゴムAを得た。このジェン系ゴムAの結合スチレン量及びムーニー粘度を表1に併記する。

#### 【0084】参考製造例2~5

表1に記載の所定量の単量体を用いた以外は参考製造例1と同じ方法によりジェン系ゴムB~Eを製造した。前記の方法により測定したジェン系ゴムB~Eのそれぞれの単量体結合量及びムーニー粘度を表1に併記する。

#### 【0085】

#### 【表1】

部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.02部、硫酸第1鉄7水和物0.01部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.03部を添加して重合を開始し、重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収し、

固形分濃度22%のジェン系ゴムラテックス(f)を得た。

【0087】その後、ジェン系ゴムラテックス(f)の固形分100部に対して、37.5部となるアロマオイルを含む乳化物を添加し、これに更に硫酸と塩化ナトリウムとを加え、凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、表2に記載のアロマオイルで油展されたジェン系ゴムFを得た。この油展ジェン系ゴムFの結合スチレン量及びムーニー粘度を表2に併記する。

\*

表2

| 油展系                     |                      | F    | G    | H    | I    | J    | K    | L    | M    | N    | O    |
|-------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 仕<br>込<br>み<br>量<br>(部) | ブタエン                 | 58   | 66   | 57.5 | 57   | 57   | 57   | 57   | 51   | 56   | 57.5 |
|                         | スレン                  | 42   | 26   | 42   | 42   | 42   | 42   | 42   | 42   | 42   | 42   |
|                         | アクリロニトリル             |      | 8    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート    |      |      | 0.5  |      |      |      |      |      |      |      |
|                         | エチルアミノエチルメタクリレート     |      |      |      | 1    |      |      |      |      |      |      |
|                         | 4-ビニルピリジン            |      |      |      |      | 1    |      |      |      |      |      |
|                         | マタリル 酸               |      |      |      |      |      | 1    |      |      |      |      |
|                         | イタコン酸                |      |      |      |      |      |      | 1    |      |      |      |
|                         | ブチルアクリレート            |      |      |      |      |      |      |      | 7    |      |      |
|                         | マタリルアミド              |      |      |      |      |      |      |      |      | 2    |      |
| γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート    |                      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.5  |      |
| 結<br>合<br>量<br>(%)      | スレン                  | 35   | 20   | 35   | 35   | 35   | 35   | 35   | 35   | 35   | 35   |
|                         | アクリロニトリル             |      | 10   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート    |      |      | 0.3  |      |      |      |      |      |      |      |
|                         | エチルアミノエチルメタクリレート     |      |      |      | 0.7  |      |      |      |      |      |      |
|                         | 4-ビニルピリジン            |      |      |      |      | 0.6  |      |      |      |      |      |
|                         | マタリル 酸               |      |      |      |      |      | 0.8  |      |      |      |      |
|                         | イタコン酸                |      |      |      |      |      |      | 0.6  |      |      |      |
|                         | ブチルアクリレート            |      |      |      |      |      |      |      | 4    |      |      |
|                         | マタリルアミド              |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.9  |      |
|                         | γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.4  |
| 伸展油 (部)                 |                      | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
| 油展率-粘度                  |                      | 50   | 52   | 478  | 51   | 52   | 49   | 48   | 53   | 51   | 52   |

【0090】参考製造例16～20

窒素置換した重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、表3に記載のブタジェン及びその他の単量体の所定量(単位は質量部、但し、単量体の合計量を100質量部とする。)、並びにt-ブチルメルカプタン0.7部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキシド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始し、重合転化率が60

\*【0088】参考製造例7～15

表2に記載の所定量の単量体を用いた以外は参考製造例6と同じ方法により油展ジェン系ゴムG～Oを製造した。前記の方法により測定したジェン系ゴムG～Oのそれぞれの単量体結合量及びムーニー粘度を表2に併記する。

【0089】

【表2】

%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%の各ジェン系ゴムラテックスを得た。

【0091】その後、各ジェン系ゴムラテックスを硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、ジェン系ゴムP～Tを得た。前記の方法により測定したジェン系ゴムP～Tのそれぞれの単量体結合量及びムーニー粘度を表3に併記する。

【0092】

【表3】

表 3

| 成分                      |                   | P   | Q  | R    | S   | T   |
|-------------------------|-------------------|-----|----|------|-----|-----|
| 仕<br>込<br>み<br>量<br>(g) | アクリル              | 100 | 92 | 99.5 | 99  | 99  |
|                         | アクリロニリル           |     | 8  |      |     |     |
|                         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート |     |    | 0.5  |     |     |
|                         | メチルメタクリレート        |     |    |      | 1   |     |
| 結<br>合<br>量<br>(%)      | メタクリル酸            |     |    |      |     | 1   |
|                         | アクリロニリル           |     | 10 |      |     |     |
|                         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート |     |    | 0.3  |     |     |
|                         | メチルメタクリレート        |     |    |      | 0.6 |     |
| ムネ粘度                    |                   |     |    |      |     | 0.7 |
|                         |                   | 48  | 49 | 50   | 48  | 52  |

### 【0093】[3] ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造

#### 実施例1

JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液を調製し、この水溶液800gと、ジエン系ゴムラテックス(a)476gとを混合した。その後、この混合物を、0.5質量%の塩化カルシウムと0.1質量%のカチオン石鹸(花王株式会社製、商品名「コータミン24 P」)とを含む40℃の電解質水溶液に加えた。その際、混合系のpHが5に保持されるように硫酸を添加し、ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させてクラムとした。次いで、このクラムをろ別後、水洗を2回繰り返し、熱風乾燥機にて乾燥させ、ジエン系ゴム・無機化合物複合体(A)を得た。この複合体の組成は表4に記載の配合Iで表わされる。

#### 【0094】実施例2～5

ジエン系ゴムラテックス(a)に代えて参考製造例2～5で得られた各々のジエン系ゴムラテックスを用いた以外は、実施例1と同じ方法でジエン系ゴム・無機化合物複合体(B)～(E)を得た。これらの複合体の組成は表4に記載の配合Iで表わされる。

#### 【0095】実施例6

ジエン系ゴムラテックス(f)455gに、アロマオイル37.5gを含む乳化物を加え、混合した。その後、この混合物に、JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈して調製した、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液1200gを添加し、混合した。次いで、この混合物を実施例1と同様にして共凝固させ、水洗及び乾燥を行ってジエン系ゴム・無機化合物複合体(F-1)を得た。

#### 【0096】実施例7

実施例6におけるカチオン石鹸に代えてカチオン系物質として0.05質量%の高分子凝集剤(第一工業製薬株式会社製、商品名「ハイセツトC-200」)を用いた他は実施例6と同じ方法でジエン系ゴム・無機化合物複合体(F-2)を得た。

#### 【0097】実施例8

JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ と

して5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液を調製し、この水溶液1200gを、強酸性の陽イオン交換樹脂(室町化学工業株式会社製、商品名「ダウエックスHCR-W2-H」)が充填されたカラムに通液した。その後、これを、アロマオイル37.5gを含む乳化物と、ジエン系ゴムラテックス(f)455gとの混合物に添加し、ジエン系ゴムラテックスとケイ酸化合物との混合物を調製した。次いで、この混合物を実施例6と同様にして凝固させ、水洗及び乾燥を行って、ジエン系ゴム・無機化合物複合体(F-3)を得た。

#### 【0098】実施例9

JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液を調製し、この水溶液1200gを実施例8と同様にして脱カチオンした後、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。次いで、90℃で2時間加熱し、ケイ酸化合物の粒子を含有する水系分散液を調製した。その後、この分散液を、アロマオイル37.5gを含む乳化物と、ジエン系ゴムラテックス(f)455gとの混合物に添加し、混合した。次いで、この混合物を実施例6と同様にして凝固させ、水洗及び乾燥を行って、ジエン系ゴム・無機化合物複合体(F-4)を得た。尚、実施例6～9の複合体F-1～F-4の組成は表4に記載の配合IIで表わされる。

#### 【0099】実施例10～18

ジエン系ゴムラテックス(f)に代えて参考製造例7～15で得られたジエン系ゴムラテックスを用いた以外は、実施例7と同じ方法でジエン系ゴム・無機化合物複合体(G)～(O)を得た。これらの複合体の組成は表4に記載の配合IIで表わされる。

#### 【0100】実施例19～23

実施例1に記載された方法のうち、JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液580gと、参考製造例16～20で得られたジエン系ゴムラテックス333gとを用いた以外は、実施例1と同じ方法でジエン系ゴム・無機化合物複合体(P)～(T)を得た。これらの複合体の組成は表4に記載の配合IIIで表わされる。

#### 【0101】



【表4】

表4

| 複合体組成            | I   | II    | III |
|------------------|-----|-------|-----|
| 非油展カシ系ゴム(A-B)    | 100 |       |     |
| 油展カシ系ゴム(F-Q)     |     | 137.5 |     |
| 乳化重合ポリブタジエン(P-T) |     |       | 70  |
| ケイ酸化合物           | 40  | 60    | 20  |

単位：質量部

【0102】[4] ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造における特定のカチオン系物質の作用

## 実施例24

JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液を調製し、この水溶液310gと、ジエン系ゴムラテックス(a)476gとを混合した。その後、この混合物を、0.5質量%の塩化カルシウムと0.1質量%のカチオン石鹸(花王株式会社製、商品名「コータミン24P」)を含む40℃の電解質水溶液に加えた。その際、混合系のpHが5に保持されるように硫酸を添加し、ゴムとケイ酸化合物とを共凝固させてクラムとした。このクラムは、全量が沈殿し、ケイ酸化合物からなる微粒子がゴムから分離して沈殿することはなかった。

【0103】次いで、クラムをろ別した後、水洗を2回繰り返し、熱風乾燥機にて乾燥させ、得られたジエン系ゴム・無機化合物複合体を電気炉において640℃で8時間加熱し、灰化させたところ、灰分は13.2質量%であった。この灰分から算出される $\text{SiO}_2$ 換算のケイ酸化合物は、ゴム100部に対して15.2部であり、ゴムと共凝固することにより複合体に取り込まれたケイ酸化合物の割合は98%であり、ほぼ全量が充填剤として複合体に含有されていることが分かった。

## 【0104】比較例1

JIS3号ケイ酸ソーダを蒸留水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として5質量%のケイ酸化合物を含むケイ酸塩水溶液を調製し、この水溶液310gと、ジエン系ゴムラテックス(a)476gとを混合した。その後、この混合物を、0.5質量%の塩化カルシウムを含む40℃の電解質水溶液に加えた。その際、混合系のpHが5に保持される

ように硫酸を添加し、ゴムを凝固させクラムスラリーとした。このクラムスラリーを静置すると、微粒子からなる沈殿と、水に浮く比重の小さなクラムとに分離した。このクラムをろ別した後、水洗を2回繰り返し、熱風乾燥機にて乾燥させ、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た。

【0105】この複合体を電気炉において640℃で8時間加熱し、灰化させたところ、灰分は3.5質量%であった。この灰分から算出される $\text{SiO}_2$ 換算のケイ酸化合物は、ゴム100部に対して3.6部であり、複合体に取り込まれたケイ酸化合物の割合は23.2%であった。これは、ゴムとケイ酸化合物の凝固速度が異なるため、ゴムとケイ酸化合物の一部は共凝固したものの、その多くが別々に凝固したためである。また、このように別々に凝固していることは凝固後の外観からも明らかであった。

【0106】[5] ゴム組成物及び加硫ゴムの調製、その物性評価

## 実験例1～23及び比較実験例1～3

ジエン系ゴム・無機化合物複合体(A)～(T)及びジエン系ゴムA、F、Pを使用し、表5に記載の配合処方でラボブラストミル(東洋精機株式会社製)により混練して実験例1～23及び比較実験例1～3のゴム組成物を調製した。その後、これらのゴム組成物を加硫プレスにより160℃で20分加硫し、加硫ゴムとした。実験例1～23及び比較実験例1～3のゴム組成物のムーニー粘度、及び得られた加硫ゴムの物性を測定した。結果を表6～8に示す。

## 【0107】

## 【表5】



表 5

|              |                  | 実 験 例 配 合 |           |        | 比 較 実 験 例 配 合 |       |     |
|--------------|------------------|-----------|-----------|--------|---------------|-------|-----|
| 実験例又は比較実験例番号 |                  | 1-5       | 6-18      | 19-23  | 1             | 2     | 3   |
| 混練段階         | 複合体/ 配合量         | A-E/140   | F-O/197.5 | P-T/90 |               |       |     |
|              | 非油展カシ 系ム (カシ系ムA) |           |           |        | 100           |       |     |
|              | 油展カシ 系ム (カシ系ムP)  |           |           |        |               | 137.5 |     |
|              | 乳化重合カシ系ム (カシ系ムP) |           |           |        |               |       | 70  |
|              | 天然ム              |           |           | 30     |               |       | 30  |
|              | カーボナツ            | 10        | 10        | 40     | 10            | 10    | 40  |
|              | シリカ              |           |           |        | 40            | 60    | 20  |
|              | アモルム             | 10        |           | 10     | 10            |       | 10  |
|              | シリカ填充剤           | 5         | 6         | 3      | 5             | 6     | 3   |
|              | ステリン酸            | 2         | 2         | 2      | 2             | 2     | 2   |
|              | 老化防止剤            | 1         | 1         | 1      | 1             | 1     | 1   |
|              | 亜鉛華              | 3         | 3         | 3      | 3             | 3     | 3   |
|              | 硫黄               | 1.5       | 1.5       | 1.5    | 1.5           | 1.5   | 1.5 |
|              | 加硫促進剤(1)         | 1.5       | 1.5       | 1.5    | 1.5           | 1.5   | 1.5 |
|              | 加硫促進剤(2)         | 1         | 1         | 1      | 1             | 1     | 1   |

単位：質量部

【0108】

\* \* 【表6】

表 6

|                          | 実験例 1 | 実験例 2 | 実験例 3 | 実験例 4 | 実験例 5 | 比較実験例 1 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 複合体又はカシ系ム                | 複合体 A | 複合体 B | 複合体 C | 複合体 D | 複合体 E | カシ系ム A  |
| 配合物A-ニ-粘度指数              | 105   | 110   | 103   | 107   | 100   | 100     |
| 引張強度指数                   | 116   | 125   | 115   | 120   | 107   | 100     |
| 反発弾性指数                   | 104   | 110   | 123   | 107   | 103   | 100     |
| 3% tan $\delta$ (50℃) 指数 | 107   | 114   | 119   | 110   | 109   | 100     |
| ランボーン 摩耗指数               | 113   | 132   | 135   | 128   | 130   | 100     |

実験例1乃至5の各物性値は、比較実験例1の物性値を100とした場合の指数で表わしたものである。

【0109】

【表7】

表 7

|             | 複合体又はフッ素系ゴム | 配合物ムーニー粘度指数 | 引張強度指数 | 反発弾性指数 | 3% tan $\delta$ (50℃) 指数 | ランボーン 摩耗指数 |
|-------------|-------------|-------------|--------|--------|--------------------------|------------|
| 実<br>験<br>例 | 6           | 複合体 F-1     | 108    | 92     | 104                      | 110        |
|             | 7           | 複合体 F-2     | 102    | 100    | 106                      | 118        |
|             | 8           | 複合体 F-3     | 110    | 112    | 110                      | 116        |
|             | 9           | 複合体 F-4     | 108    | 116    | 114                      | 108        |
|             | 10          | 複合体 G       | 105    | 120    | 105                      | 129        |
|             | 11          | 複合体 H       | 99     | 118    | 113                      | 135        |
|             | 12          | 複合体 I       | 109    | 127    | 107                      | 125        |
|             | 13          | 複合体 J       | 104    | 125    | 110                      | 130        |
|             | 14          | 複合体 K       | 100    | 115    | 104                      | 132        |
|             | 15          | 複合体 L       | 103    | 108    | 107                      | 128        |
|             | 16          | 複合体 M       | 123    | 94     | 104                      | 115        |
|             | 17          | 複合体 N       | 104    | 102    | 112                      | 118        |
|             | 18          | 複合体 O       | 97     | 100    | 120                      | 138        |
|             | 比較実験例 2     | フッ素系ゴム F    | 100    | 100    | 100                      | 100        |

実験例 6 乃至 18 の各物性値は、比較実験例 2 の物性値 \* 【0110】  
を 100 とした場合の指数で表わしたものである。 \* 【表 8】

表 8

|                          | 実験例 19 | 実験例 20 | 実験例 21 | 実験例 22 | 実験例 23 | 比較実験例 3  |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| 複合体又はフッ素系ゴム              | 複合体 P  | 複合体 Q  | 複合体 R  | 複合体 S  | 複合体 T  | フッ素系ゴム P |
| 配合物ムーニー粘度指数              | 110    | 103    | 104    | 107    | 100    | 100      |
| 引張強度指数                   | 125    | 140    | 132    | 128    | 120    | 100      |
| 反発弾性指数                   | 112    | 118    | 118    | 125    | 114    | 100      |
| 3% tan $\delta$ (50℃) 指数 | 120    | 123    | 125    | 130    | 118    | 100      |
| ランボーン 摩耗指数               | 117    | 135    | 127    | 130    | 132    | 100      |

実験例 19 乃至 23 の各物性値は、比較実験例 3 の物性値を 100 とした場合の指数で表わしたものである。

【0111】尚、上記の配合処方において配合剤として 40 は以下のものを用いた。

カーボンブラック；三菱化学株式会社製、商品名「ダイヤブラック N220」

シリカ；日本シリカ株式会社製、商品名「ニブシル AQ」

シランカップリング剤；デグッサ社製、商品名「Si69」

老化防止剤；大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック 810NA」

加硫促進剤 (a)；大内新興化学工業株式会社製、商品 50

名「ノクセラー CZ」

加硫促進剤 (b)；大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラー D」

【0112】表 6～8 の結果によれば、実験例 1～23 のゴム組成物を使用した場合は、比較実験例 1～3 のゴム組成物の場合と比較し、ムーニー粘度が低く、加工性に優れ、また、加硫ゴムのいずれの物性も良好であることが分かる。更に、50℃における tan  $\delta$  が小さく、反発弾性が大きいこと、タイヤとした場合に転がり抵抗が小さいことが推察される。一方、従来のようにジエン系ゴムにシリカ等を配合した比較実験例 1～3 では、特にランボーン摩耗指数が小さく、耐摩耗性に劣ることが分かる。

## 【0113】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ジエン系ゴムにシリカ等のケイ酸化合物が均一に分散されたジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造することができ、また、この複合体を含有し、加工性に優れたゴム組成物を得ることができる。更に、このゴム組成物に、シランカップリ＊

＊ング剤等を配合することによって、より良好な加工性を有するゴム組成物とすることができる。また、加硫剤等を配合することにより、転がり抵抗が小さく、補強が十分になされ、優れた耐摩耗性及び引張強度等を併せ有し、特にタイヤ用等として有用な加硫ゴムとすることができる。

## フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I        | ターマコード (参考)                    |
|--------------------------|-------|------------|--------------------------------|
| C 0 8 K                  | 5/00  | C 0 8 K    | 5/00                           |
|                          | 5/09  |            | 5/09                           |
|                          | 5/541 | C 0 8 L    | 9/00                           |
| C 0 8 L                  | 9/00  | C 0 8 K    | 5/54                           |
| (72)発明者 但木 稔弘            |       | F ターム (参考) | 4F070 AA06 AA07 AA08 AC04 AC05 |
| 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ    |       |            | AC22 AC23 AC40 AC52 AC56       |
| エスアール株式会社内               |       |            | DA32 DA33 DA38                 |
|                          |       |            | 4J002 AC021 AC031 AC061 AC071  |
|                          |       |            | AC081 AC091 AC111 DA038        |
|                          |       |            | DA047 DJ006 DJ018 EF010        |
|                          |       |            | EK007 EX009                    |

**This Page Blank (uspto)**